

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-038601

(43)Date of publication of application : 19.02.1991

(51)Int.Cl.

G02B 1/04

G02B 5/20

(21)Application number : 01-172967

(71)Applicant : NIPPON KAYAKU CO LTD

(22)Date of filing : 06.07.1989

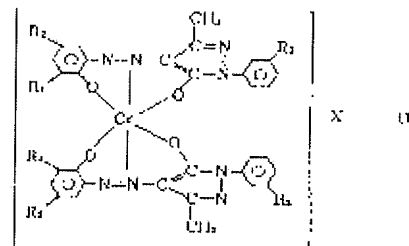
(72)Inventor : HIRASAWA YUTAKA
OHASHI KAZUYUKI
KIAMA MARIKO

(54) COLOR FILTER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a color filter having satisfactory reproducibility in a red region as a color filter for display and also having superior optical characteristics and durability by forming a red dyed layer contg. a specified chromium complex salt dye or a mixture of such dyes and a dyeable polymer material.

CONSTITUTION: When a patternwise colored coating film is formed on a base material to obtain a color filter, the pattern is colored with a 2:1 chromium complex salt dye represented by formula 1 or a mixture of such dyes. In the formula 1, R₁ is NO₂ or H, R₂ is CH₃ or SO₂NHC₂H₅, R₃ is SO₂NH₂ or H and X is H, Na, Li, K, NH₄, monoethanolammonium, diethanolammonium or triethanolammonium. The red colored layer has superior color characteristics, improved resistance to heat applied in a stage for producing a device contg. a color filter and improved light resistance necessary for an end product. The resulting color filter can give a color-balanced color image as a filter for display.



<Publication No. JP-A No.03-038601>

Title "Color Filter"

Page 4, right lower column, lines 11-19

As a method to provide a protection layer which is not to be colored, the following method can be used for example: a resin composition obtained by adding a photocrosslinking agent such as a diazo compound to an acrylic based or a polyvinyl alcohol based polymer, or a resin composition obtained by introducing a photocrosslinking group such as chalcone or Cinnamic acid in advance to an acrylic based or a polyvinyl alcohol based polymer, was dissolved into water or an organic solvent, coated to the subject by a spin coating method, and the resultant is irradiated with a UV ray to cure.

⑫ 公開特許公報(A)

平3-38601

⑤Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

④公開 平成3年(1991)2月19日

G 02 B 1/04
5/20

1 0 1

7102-2H
7448-2H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑥発明の名称 カラーフィルター

⑦特 願 平1-172967

⑧出 願 平1(1989)7月6日

⑨発 明 者 平 沢 豊 埼玉県大宮市東大宮3-8-24
 ⑩発 明 者 大 橋 一 幸 埼玉県春日部市大枝89 武里団地3-20-206
 ⑪発 明 者 木 天 真 理 子 東京都武蔵野市吉祥寺南町5-12-12
 ⑫出 願 人 日本化薬株式会社 東京都千代田区富士見1丁目11番2号
 ⑬代 理 人 弁理士 竹田 和彦

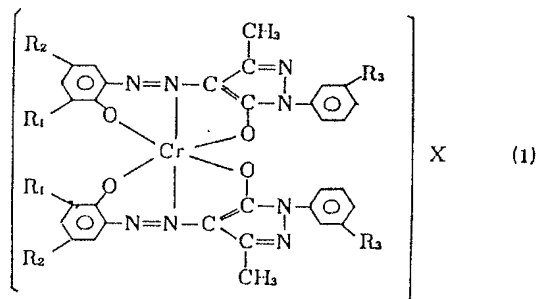
明 細 書

1. 発明の名称

カラーフィルター

2. 特許請求の範囲

1. パターン状に着色された皮膜を基材上に設置したカラーフィルターにおいて少なくとも1つのパターンが下記式(1)で示される2:1クロム錯塩染料又は、これらの混合物で着色されていることを特徴とするカラーフィルター。



(式(1)において R₁ は NO₂ 又は H を、R₂ は CH₃ 又は SO₂NHC₂H₅ を、R₃ は SO₂NH₂ 又はそれぞれ H₂C=CH₂ を表し、X は H、Na、Li、K、NH₄、モノエタノールアンモニウム、ジエタノールアンモニウム又はトリエタノールアンモニウムを意味する。)

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、カラーフィルターに関する。更に詳しくは、液晶表示デバイス、色分解デバイス、及びセンサー等に用いられる光学特性のすぐれたカラーフィルターに関する。

従来の技術

染色法によるカラーフィルターの製法は、基体となるガラスやシリコンウエハなどの表面にストライプ状あるいはモザイク状等(パターンという)の薄膜状の透明なカチオン性基を有する合成樹脂の皮膜またはゼラチン、カゼイン、グルー等の蛋白質系天然高分子物質の皮膜を設けて被着色皮膜とし、これを染料を用いて染色(着色)することを基本原理としている。カラーフィルターの具体的な製造プロセスとしては次の3つの方式が知られている。

- (1) 着色すべき皮膜を基体表面に設けた後、マ

マスクを介して露光、現像して得られるパターンを染色して着色層を形成する。次いで非着色性の保護コート皮膜を全面に設け、この上に上記同様な操作により第2の着色すべき皮膜を設ける。以下必要によって着色層を逐次積層形成させる。

- (2) 着色すべき皮膜を基体表面に設けた後、マスクを介して露光、現像して得られるパターンを染色して着色層を形成した後、タンニン酸などで染料の固着兼防染処理を施す。同様な操作により第2の着色すべき皮膜を設ける。以下必要によって着色層を同一基体表面上に形成させる。
- (3) 着色すべき皮膜（被着色皮膜）を基体表面に設ける。その上にポジレジストの層を設けた後に、マスクを介して露光、現像してパターン状に露出した被着色皮膜を染色し、次いでポジレジスト層を剝離して着色部を形成する。ポジレジスト層を設ける以降の操作を繰返し、同一被着色皮膜を複数の色に所望のパ

う場合には固着処理効果の優れることが要求されるところで、セラチン、カゼイン、グルー等の蛋白質系天然高分子物質はカチオン性基を有しているので、水溶性のアニオン性の染料によって染色（着色）される。またこれらに代えて光硬化型の合成樹脂基材を用いる場合には、樹脂成分中にカチオン性基を保持せしめることにより、蛋白質系天然高分子物質と同様に水溶性のアニオン性染料で染色されるようになる。

発明が解決しようとする課題

所望される色特性（光学特性）と耐光性、耐熱性、固着性を備えた染料を得るために多くの水溶性のアニオン染料が検討されてきた。しかしながら、上記の諸特性をすべて満たす赤色染料は見出されていない。

所望される赤色染料に求められる色特性は、500nm付近での透過光が10%以下になるように染色した着色皮膜の50%透過率を与える波長（ $\lambda_T=50$ ）が590～600nmにあるとい

ターン状に染め分ける。

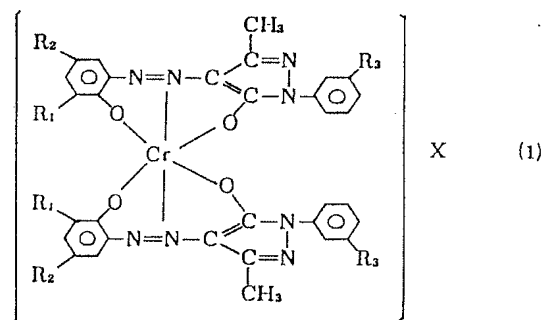
上記のようなプロセスで製造されるカラーフィルターは、特殊なものを除き通常原色系3原色であるR（赤）、G（緑）、B（青）または補色系3原色であるY（黄）、M（マゼンタ）、C（シアン）、（Mは省略されることもある）に着色された着色層を有している。カラーフィルターに要求される最も重要な特性は光学特性であり、各着色層の分光特性が最終製品の価値を大きく支配することになる。

また、カラーフィルターを装着した液晶表示装置を製造する工程で遭遇する熱処理例えば、透明電極層を設けるためのスパッタリング工程に対して、また最終製品として使用時に加えられる光に対して高度の耐性を有し、所定の光学特性が損われることがあってはならない。また当然のことながら適用される染料は水に対して良好な溶解性と溶解度を有し酸性の染色浴中で長期間安定でなくてはならない。更に、固着処理を必要とする工程を伴

うことである。

課題を解決するための手段

式(1)で表される 2 : 1 クロム錯塩染料又はこれらの混合物と染色性高分子材料を含有する赤色染色層を構成することにより前記したような課題が解決されることを見出した。また式(1)で表される化合物に含金イエロー染料又は、非含金イエロー染料を配合しても分光特性のよい赤色着色層を得ることができた。



（式(1)において、 R_1 は NO_2 又はHを、 R_2 は CH_3 又は $\text{SO}_2\text{NHC}_2\text{H}_5$ を、 R_3 は SO_2NH_2 又はHをそれぞれ表し、XはH, Na, Li, K, NH_4 , モノエタノール

アンモニウム、ジエタノールアンモニウム又はトリエタノールアンモニウムを意味する。)

本発明において固着性が良いということは固着処理中の固着液への染料の溶出、次色を着色すべき皮膜を形成する際の溶剤への染料の溶出現像する際の現像液への染料の溶出、次の着色層を設ける際に染料による汚染がみられないことを意味する。

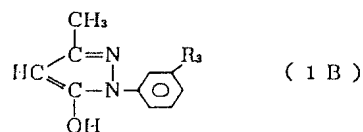
本発明のカラーフィルターを詳細に説明する。

本発明のカラーフィルターで使用される式(1)で示される含金染料は一般的には次の方法によって製造される。

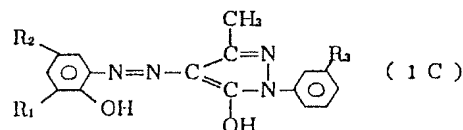
まず式(1A)



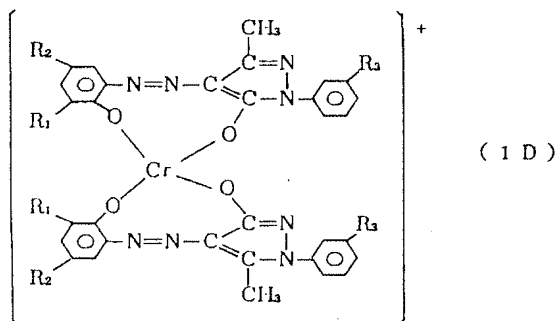
(式(1A)において R₁, R₂ は前記と同じ意味を表す)で示されるアミン類をジアゾ化し次いで式(1B)



(式(1B)において R₃ は前記と同じ意味を表す)で示されるピラズロン類にカップリングして式(1C)で示されるモノアゾ染料を得る



次いで式(1C)で示されるモノアゾ染料とクロム化剤(酢酸クロム、クロムサリチル酸他)から常法により式(1D)で示されるクロム錯塩をえ、必要により酸性化处理、イオン交換処理を施して金属を除いたあと



カセリアルカリ、カセイリチウム、カセイカリ、アンモニア、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン又はトリエタノールアミンで処理することによって式(1)の2:1クロム錯塩染料がえられる。又非対称型の2:1クロム錯塩染料は式(1C)のモノアゾ染料とクロム化剤により1:1クロム錯塩をえ次いで別種の式(1C)のモノアゾ染料を反応せしめることによって得られる。

本発明のカラーフィルターの一例について図を用いて説明する。第1図(a)~(h)はガラス板(基体)上に異なる色の着色層を積層させた積

層方式によるカラーフィルターの製法を示す図である。第1図において1はガラス板、2はスピンコートして設けた光硬化性樹脂等の薄膜、2'は2をマスクを介して光硬化させた着色すべき皮膜、2''は着色層、3は不染色保護膜、4はフォトマスク、5は第2の着色層、6は不染色保護膜をそれぞれ示す。

ガラス板1上にゼラチン、カゼイン、グルー等の蛋白質系天然高分子物質と重クロム酸アンモニウム等の重クロム酸塩との混合物またはカチオン性基を有する光硬化性合成樹脂組成物をスピンコーティング、ローラーコーティング等の方法によって塗布して、厚さ0.2~2μmの光硬化性薄膜2を設ける(第1図(b))。

次に該薄膜上に所定のパターンを有するフォトマスク4を介して紫外光を照射し、露光部を硬化させる。(第1図(c))

次に水等で現像し未露光部を除去し所定のパターンの被着色層2'を形成し(第1図(d))、第1の色を得るための所定の光学特性を有する染

料を用いて染色して第 1 の着色層 2' を形成する (第 1 図(e))。

次に不染性の保護膜 3 を全面に設ける (第 1 図(f))。

次に保護膜 3 の上に前述と同様にして着色すべき層を得るための光硬化性の塗布層を設け、マスクを介して露光、現像して所定のパターンの着色すべき層を形成させ、第 2 の色を得るため所定の光学特性を有する染料を用いて染色して第 2 の着色層 5 を形成する (第 1 図(g))。

次に不染性の保護膜 6 を全面に設ける (第 1 図(h))。この操作を繰返し、第 3 の色の着色層、更には第 4 の色の着色層を形成することもできる。

固体撮像素子用あるいはカラーセンサー用の直観型色分解カラーフィルターにおいては、基体となる光検知部等が設けられているシリコンウエハ上に平坦化層を設け、その上に前述と同じ操作で着色層を形成することができ、平坦化層には不染性保護膜と同じものを用いることが

出来る。

本発明においては、原色系の R (赤) の着色層を得るための染料として、前記式(1)で示される含金染料又はそれらの混合物を使用することを必須とするものであり、赤色の着色層の色特性が優れ、カラーフィルターを組み込んだデバイスの製造工程で印加される熱に対する耐性及び最終製品に要求される光耐性が良好なため、表示用カラーフィルターとして色バランスのとれたカラー画像を得ることができ、また色分解用カラーフィルターとして忠実な色再現性を得ることができる。

本発明における着色すべき皮膜としてのセラチン、カゼイン、グルー等の蛋白質系天然高分子物質について説明する。セラチンはコラーゲンを水と煮沸して非可逆的に水溶性に変えた動物性蛋白質で、動物の骨、皮膚、腱等を原料とし、水と煮沸して抽出される。またカゼインは乳汁の主成分をなすタンパク質である。これらの天然蛋白質の水溶液に重クロム酸アンモニウム等

の重クロム酸塩を添加し、スピンコーティング、ローラーコーティング法等でガラス等の基材上に均一に塗布した後紫外線を照射すると塗布層が硬化し、水不溶性の皮膜が形成される。

また、本発明に用いられる被着色材料としてはカチオン性基を有する合成樹脂の例としては側鎖に光反応可能な不飽和基と第 4 級アンモニウム塩基とを有するポリマーと光重合開始剤及び溶剤より成る樹脂組成物、あるいはカルコン、ケイ皮酸、アジド、スチルバゾール基、エポキシ基等の光架橋基を予めポリマー中に導入したカチオン性基含有ポリマーを水または有機溶媒に溶解させた樹脂組成物、あるいは含窒素モノマーを必須構成成分の一つとして重合して得たポリマーに光架橋剤、例えばジアゾ化合物、アジドあるいはジアジド化合物を添加し、有機溶媒で希釈した樹脂組成物等が挙げられる。

このような光反応性樹脂組成物を基材表面に塗布し紫外線等の活性光線の照射によって硬化し皮膜を得る。

式(1)で示される含金染料を用いて前記の皮膜を染色(着色)するには例えば浸漬法又は印捺法が用いられ、殊に水溶液を用いた浸漬染色法が好都合である。この場合は通常 0.1 ~ 30 g より好ましくは 1 ~ 10 g の式(1)の含金染料を水 1 ℓ に溶解した 10 ~ 100 °C の染浴中に前記の皮膜を設けた基材を通常 10 秒以上 60 分程度浸漬した後取出し、水洗して乾燥する。こうして得られた赤色に着色された皮膜は、カラーフィルターとして好ましい光学特性を示す。

不染性保護膜を設ける方法としてはネガ型のフォトレジスト例えばアクリル系あるいはポリビニルアルコール系ポリマーにジアゾ化合物等の光架橋剤を添加してえた樹脂組成物あるいはカルコン、ケイ皮酸等の光架橋基を予めアクリル系又はポリビニルアルコール系ポリマーに導入した樹脂組成物等を水または有機溶媒に溶解し、スピンコーティング法によって塗布し紫外線を照射して硬化される方法などが採用される。

本発明において染色すべき皮膜を設ける基体

としてはガラス、プラスチックシートその他シリコンウエハ等が必要に応じてシランカップリング剤等により前処理するか又は平坦化層を設けた上で使用に供される。

実施例

実施例によって本発明を更に詳細に説明する。

実施例 1.

光学ガラス上に約 $0.6 \mu\text{m}$ の厚さになるようにゼラチン膜を形成する。

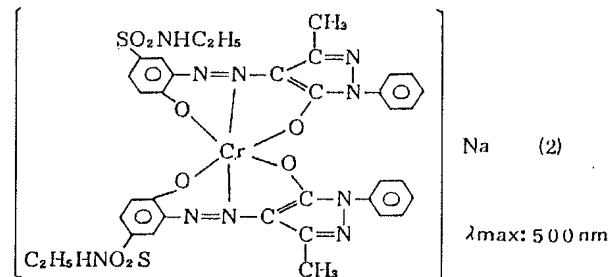
つづいてパターン形成された基板を後記の式(2)の化合物の1.0%水溶液中に $70^\circ\text{C} \times 10$ 分間浸漬して染色し、赤色着色層を設けた。

赤色着色部の分光透過率曲線を測定したところ $450 \sim 550 \text{ nm}$ の領域における透過率は2%以下で透過率50%を示す波長 $\lambda_T 50$ は、 590 nm であった。

UV cut フィルター (HOYA 特製 1-40) を介してスガ試験機製カーボンアークフェードメータに 100 時間露光した後の最大吸収波長

500 nm における低下率は1%以下で、優れた

耐光性を示した。また 200°C のオーブン中で1時間加熱した後の最大吸収波長における低下率は1%以下で、優れた耐熱性を示した。固着性について、各工程における染料の溶出は見られなかった。 λ_{max} は水中での値である。(以下同様)



式(2)の染料は、4-(N-エチルスルファモイル)-2-アミノフェノールをジアゾ化し、1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾロンとカップリングして得られるモノアゾ染料を通常の方法でクロム錯塩化し、反応物を塩析してえられる。

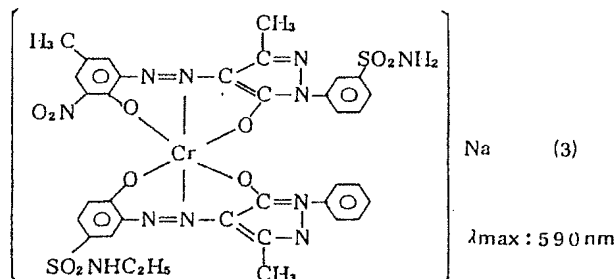
実施例 2.

光学ガラス上に約 $0.6 \mu\text{m}$ の厚さになるようにゼラチン膜を形成する。

つづいてパターン形成された基板を後記の式(3)の化合物の1.0%水溶液中に $70^\circ\text{C} \times 10$ 分間浸漬して染色し赤色着色層を設けた。

赤色着色部の分光透過率曲線を測定したところ $450 \sim 550 \text{ nm}$ の領域における透過率は2%以下で透過率50%を示す波長、 $\lambda_T 50$ は、 600 nm であった。

カーボンアークフェードメータで 100 時間の耐光試験、 200°C で1時間の耐熱試験、固着性も実施例1と同様良好であった。



式(3)の非対称型の2:1クロム錯塩染料は、4-(N-エチルスルファモイル)-2-アミノフェノールをジアゾ化し、1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾロンとカップリングして得られるモノアゾ染料と6-ニトロ-4-メチル-2-アミノフェノールをジアゾ化し、1-(3'-スルファモイルフェニル)-3-メチル-5-ピラゾロンとカップリングして得られるモノアゾ染料を通常の方法でクロム錯塩化し、得られるクロム1:1型錯塩染料とを通常の方法で反応し反応物を塩析し式(3)のクロム錯塩染料のナトリウム塩を得る。

実施例 3.

光学ガラス上にアクリル系アニオン染料可染性感光性樹脂 (日本化薬製、CFR-633L) をスピンコートし、膜厚が $0.6 \mu\text{m}$ になるように皮膜を形成する。

つづいてパターン形成された基板を前記式(2)と式(3)の化合物の1:1混合物の1.0%水溶液中に $70^\circ\text{C} \times 10$ 分間浸漬して染色し、赤色着

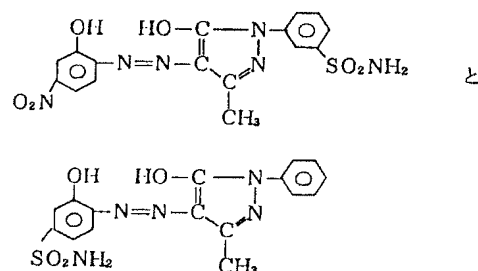
色層を設けた。

赤色着色層の分光透過率曲線を測定したところ 450～550 nm の領域における透過率は、2 % 以下で透過率 50 % を示す波長 $\lambda_T = 50$ は、590 nm であった。また耐光性、耐熱性、固着性は前記の実施例 1 と同様良好であった。

実施例 4.

実施例 2 と同様にゼラチンの皮膜を形成した。次に、実施例 3 の混合物にさらに下記式 (4) の錯塩染料を 9 : 1 の割合で混合し、その 1.0 % 水溶液中に、70 °C × 10 分間浸漬して染色し赤色着色層を設けた。

赤色着色層の分光透過率曲線を測定したところ 440～560 nm の領域における透過率は 2 % 以下で $\lambda_T = 50$ は 595 nm であった。耐光性、耐熱性、固着性は前記の実施例 1 と同様良好であった。

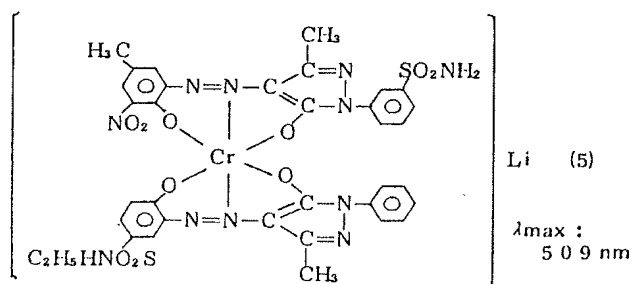


の非対称型 2 : 1 クロム錯塩染料 (4)

実施例 5.

実施例 3 と同様にゼラチンの皮膜を形成した。次に、式 (5) で表される化合物の 1.0 % 水溶液の中に 70 °C で 10 分間浸漬し、染色して赤色着色層を設けた。

赤色着色層の分光透過率曲線を測定したところ 450～550 nm の領域における透過率は 2 % 以下で、 $\lambda_T = 50$ は 600 nm であった。耐光性、耐熱性、固着性が良好であった。

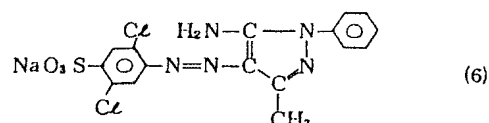


実施例 6.

光学ガラス上にアクリル系感光性樹脂 (日本化薬製、CFR-633) の皮膜を形成する。

つづいてパターンの形成された基板を、実施例 4 の混合物に、さらに式 (6) で表される化合物を 5 : 1 の割合で混合した、その 1.0 % 水溶液の中に 70 °C で 10 分間浸漬して染色し、赤色着色層を設けた。

赤色着色層の分光透過率曲線を測定したところ 400～550 nm の領域における透過率は、1 % 以下で $\lambda_T = 50$ は 595 nm であった。耐光性、耐熱性、固着性が良好であった。



発明の効果

表示用カラーフィルターとして赤色領域において再現性が良好で、優れた光学特性と耐久性を示すカラーフィルターが得られた。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図において (a) は基体 (ガラス板) を、(b) は光硬化性薄膜の設けられたガラス板を、(c) は光硬化性薄膜にフォトマスクを介して紫外光を照射する工程を、(d) は被着色層の設けられたガラス板を、(e) は被着色層を染色する工程を、(f) は着色層に不染色の保護膜を設ける工程を、(g) は第 2 の着色層を設ける工程を、(h) は第 2 の不染色の保護膜を設ける工程をそれぞれ表す。又第 1 図 (a)～(h) において

- 1 ガラス板
- 2 光硬化性薄膜
- 2' 被着色皮膜

- 2' 第1着色層
 3 不染性保護膜
 4 フォトマスク
 5 第2着色層
 6 不染性保護膜
 7 現像タンク
 8 染色槽
 9 照射ランプ
 をそれぞれ表す。

特許出願人 日本化薬株式会社

第 1 図

